

УДК 546.832.764.181.1

Ольга ЖАК, Марія ДЗЕВЕНКО, Олена ШВЕД

НОВИЙ ФОСФІД $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ ТА ЙОГО КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olgzhak@yahoo.com*

Рентгеноструктурним методом полікристала вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$: структурний тип $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, просторова група $R\bar{6}$, $a = 1,24684(2)$ нм, $c = 0,35935(1)$ нм, $R_F = 0,0318$, $R_{\text{Bragg}} = 0,0439$. У структурі нового фосфіду простежується упорядковане розташування усіх атомів у кристалографічних позиціях. Атомам фосфору притаманна тригонально-призматична координація з атомів металів. Цей фосфід є другим представником гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал : металоїд, що дорівнює 2:1, у системі Hf-Ni-P .

Ключові слова: кристалічна структура, перехідний метал, Нікель, Гафній, фосфід.

Вступ

Потрійна система Hf-Ni-P сьогодні вивчена не повністю. Для неї не побудовано діаграми фазових рівноваг, проте виявлено утворення семи тернарних фаз: HfNiP [1, 2], $\text{Hf}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ [3], HfNi_4P_2 [4], Hf_2NiP [5, 6], $\text{Hf}_2\text{Ni}_{0,85}\text{P}_2$ [7], Hf_5NiP_3 [8] та Hf_4NiP [9], остання з яких є граничним складом твердого розчину на основі бінарного інтерметаліду Hf_2Ni зі структурою типу Al_2Cu , що досягає складу Hf_4NiP і характеризується упорядкованою структурою типу Nb_4CoSi . Слід зазначити, що споріднену систему Zr-Ni-P вивчено значно детальніше: побудовано ізотермічний переріз її діаграми стану за температури 1070 К, виявлено існування 13 тернарних фосфідів цирконію та нікелю, які утворюються в інтервалі концентрацій 0-0,67 мол. част. P [10], для більшості синтезованих тернарних фаз вивчено кристалічну структуру.

Під час систематичного дослідження трикомпонентних сплавів системи Hf-Ni-P за температури 1070 К нами виявлено новий тернарний фосфід $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ [11] та рентгеноструктурним методом полікристала визначено його кристалічну структуру, яка належить до структурного типу (CT) $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$, так само як і раніше відомий тернарний фосфід цирконію і нікелю $\text{Zr}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ [12]. Аналіз літературних даних засвідчує, що синтезований нами фосфід $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ не перший, який має ізоструктурні аналоги в системі з цирконієм, зокрема, до однакових типів належать структури фосфідів $\text{Hf}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ і $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ (CT $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$), HfNi_4P_2 і ZrNi_4P_2 (CT ZrFe_4Si_2), а також Hf_2NiP і Zr_2NiP (CT Zr_2NiP , надструктура до типу CrB). Отже, можна очікувати існування й інших фосфідів гафнію та нікелю, які будуть ізоструктурними до фосфідів цирконію.

Матеріали та методика дослідження

Як вихідні матеріали використовували порошки гафнію, нікелю та червоного фосфору (усі чистотою не менше 0,999 масової частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки компонентів, узяті у відповідних співвідношеннях, ретельно перемішували, спресовували у сталевій пресформі та запаювали у вакуумовані кварцові ампули. Спресовані брикети спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град/добу) підвищення температури до 1070 К і витримували за цієї температури протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, ретельно перетирали спечені брикети, знову спресовували, запаювали в ампули і повторно спікали при 1070 К протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Усі зразки досліджували дифрактометрично за допомогою порошкового дифрактометра STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання, увімкнений Ge-монокроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $6 \leq 2\theta \leq 110$ із кроком 0,015 2θ , крок детектора 0,480 2θ , час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський профільний аналіз та рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [13], для уточнення параметрів атомів у структурах двофазових зразків використовували програму FullProf [14].

Результати дослідження та їх обговорення

За допомогою рентгенофазового аналізу низки трикомпонентних зразків виявлено існування нового тернарного фосфіду, що перебуває в рівновазі з раніше відомими сполуками HfNi_4P_2 та $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$. Відбиття цієї фази вдалося про індексувати в гексагональній сингонії з параметрами елементарної комірки, наведеними в табл. 1. З літературних даних відомо про існування у спорідненій системі Zr–Ni–P тернарного фосфіду $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ з гексагональною структурою власного типу [15], розрахована дифрактограма якого виявилася подібною до дифрактограм зразків з гафнієм, що дало підстави припустити ізоструктурність цих сполук.

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі нової сполуки уточнили повнопрофільним методом Рітвельда [16] за дифрактограмою зразка вихідного складу $\text{Hf}_{15,4}\text{Ni}_{51,3}\text{P}_{33,3}$, використавши координати атомів для структури $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ як вихідну модель [15] та урахувавши домішку другої фази $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ [11].

Кристалографічні характеристики та умови дослідження структури нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ наведено в табл. 1, координати та параметри теплового зміщення атомів (уточнювали разом для однакових типів атомів) – у табл. 2, а експериментальну та розраховану дифрактограми для зразка $\text{Hf}_{15,4}\text{Ni}_{51,3}\text{P}_{33,3}$ зображено на рис. 1.

Для другої фази $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, у зв'язку з її невеликим вмістом у зразку, уточнювали лише параметри елементарної комірки: $a = 0,90023(3)$ нм, $c = 0,35647(2)$ нм; $R_F = 0,0764$, $R_{\text{Bragg}} = 0,170$; вміст фази – 17,5(6) мас. %.

У структурі нового фосфіду гафнію, так само як і у структурі прототипу $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, усі атоми упорядковано займають відповідні кристалографічні позиції, відповідно обчислений склад сполуки описує формула $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, що співпадає з вихідним складом зразка.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та умови уточнення структури фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$

Структурний тип	$\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$
Просторова група, символ Пірсона, Z	$P\bar{6}, hP39, 1$
Параметри комірки: a , нм	1,24684(2)
c , нм	0,35935(1)
Об'єм елементарної комірки, нм^3	0,48381(2)
Обчислена густина, г/см^3	9,08
Корекція на абсорбцію, μ_{Ref}	1,3
Випромінювання і довжина хвилі, нм	$\text{CuK}\alpha_1, 0,154060$
Спосіб уточнення	Повнопрофільний
Параметри профілю $U; V; W$	0,029(5); -0,017(2); 0,013(1)
Параметри асиметрії $P1; P2$	0,074(3); 0,019(1)
Кількість параметрів для уточнення	35
Межі 2θ (°)	6–110
Вміст головної фази, % мас.	82,5(6)
Кінцеві R -фактори: $R_p; R_{\text{wp}}$	0,0987; 0,145
$R_F; R_{\text{Bragg}}$	0,0318; 0,0439

Таблиця 2

Координати і параметри теплового зміщення ($B_{130}, \text{нм}^2 \times 10^2$) атомів у структурі фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	B_{130}
Hf1	$3j$	0,542(2)	0,805(2)	0	0,8(1)
Hf2	$3k$	0,473(1)	0,189(2)	1/2	0,8(1)
Ni1	$3j$	0,747(6)	0,067(3)	0	1,2(2)
Ni2	$3k$	0,246(6)	0,915(7)	1/2	1,2(2)
Ni3	$3j$	0,418(8)	0,977(6)	0	1,2(2)
Ni4	$3k$	0,578(6)	0,011(6)	1/2	1,2(2)
Ni5	$3k$	0,931(3)	0,090(3)	1/2	1,2(2)
Ni6	$3j$	0,103(3)	0,900(3)	0	1,2(2)
Ni7	$1d$	1/3	2/3	1/2	1,2(2)
Ni8	$1c$	2/3	1/3	0	1,2(2)
P1	$3j$	0,602(7)	0,143(6)	0	0,4(2)
P2	$3k$	0,390(7)	0,865(9)	1/2	0,4(2)
P3	$3j$	0,942(9)	0,224(8)	0	0,4(2)
P4	$3k$	0,052(5)	0,758(9)	1/2	0,4(2)
P5	$1a$	0	0	0	0,4(2)

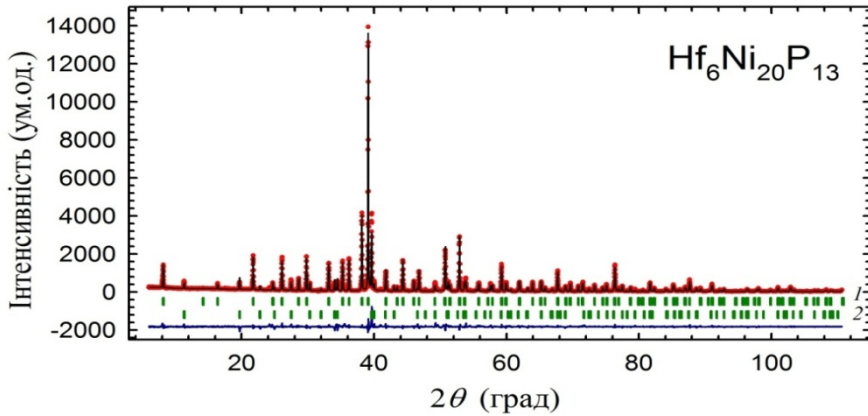


Рис. 1. Експериментальна (точки) і розрахована (лінія) дифрактограми зразка $\text{Hf}_{15,4}\text{Ni}_{51,3}\text{P}_{33,3}$ та різницева діаграма (внизу), $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання:
 1 – відбиття фази $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$; 2 – відбиття фази $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$.

На рис. 2 наведено проєкцію структури нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ на площину ab та координаційні поліедри атомів. Атоми Гафнію містяться у центрах гексагональних призм, утворених атомами Нікелю та Фосфору, з додатковими атомами навпроти усіх прямокутних граней (КЧ = 18). Атоми Нікелю містяться в ромбічних (Ni1–Ni6) або тригональних призмах (Ni7, Ni8) з додатковими атомами навпроти бічних граней призм, відповідно КЧ становлять 12 або 9. Атоми Фосфору центрують тригональні призми з атомів металів (КЧ = 9), це найпоширеніша координація атомів P у структурах інтерметалідів перехідних та рідкісноземельних металів [17–18].

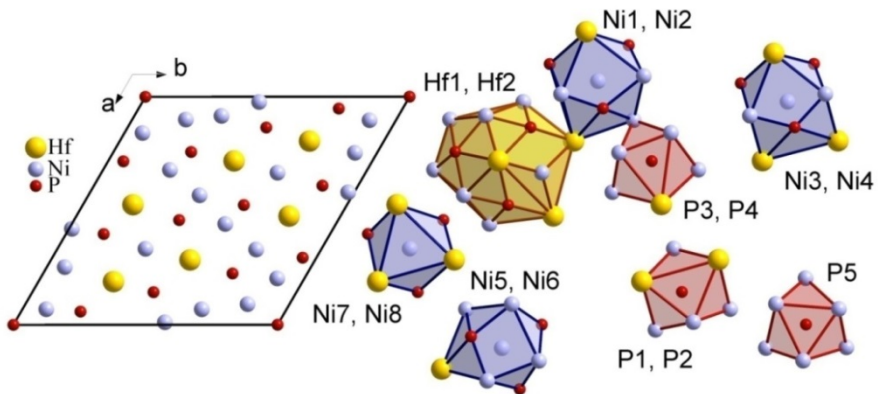


Рис. 2. Проєкція структури фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ на площину ab та координаційні поліедри атомів.

Міжатомні віддалі у структурі нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ загалом добре узгоджуються з сумами атомних радіусів відповідних компонентів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Ni}} = 0,1246$ нм, $r_{\text{P}} = 0,110$ нм [19]). Скорочення міжатомних віддалей простежується між атомами Ni3 і P1 ($d = 0,218(5)$ нм), Ni4 і P4 ($d = 0,209(5)$ та $0,214(5)$ нм) та Ni6 і P3 ($d = 0,212(4)$ нм), коливається в межах від 7,1 до 11 % від суми атомних радіусів компонентів та може свідчити про певний внесок ковалентної взаємодії між атомами Нікелю й Фосфору.

Структурний тип $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, до якого належить кристалічна структура нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, є третім членом гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал : металоїд, що дорівнює 2:1 (вміст фосфору становить 33 ат. %). У структурах представників цієї серії можна виділити композиційні фрагменти, утворені поєднанням тригональних призм з атомів R - і M -компонентів, центрованих X -атомами, де R , M , X – це атоми найбільшого, середнього і найменшого розміру, відповідно. Склад таких фрагментів описує загальна формула $R_n M_{(n-1)/2} X_{n(n+1)/2}$, де n – ціле додатне число [17].

У структурі типу $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ склад фрагменту можна записати як $R_3 M_{10} X_6$ ($n = 3$), два однакові блоки такого складу зміщені один відносно одного на половину періоду c , тобто на половину висоти тригональної призми. На рис. 3 зображено укладання структурних фрагментів у сполуці $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, яка кристалізується у структурному типі $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Це другий представник цієї гомологічної серії в системі Hf–Ni–P.

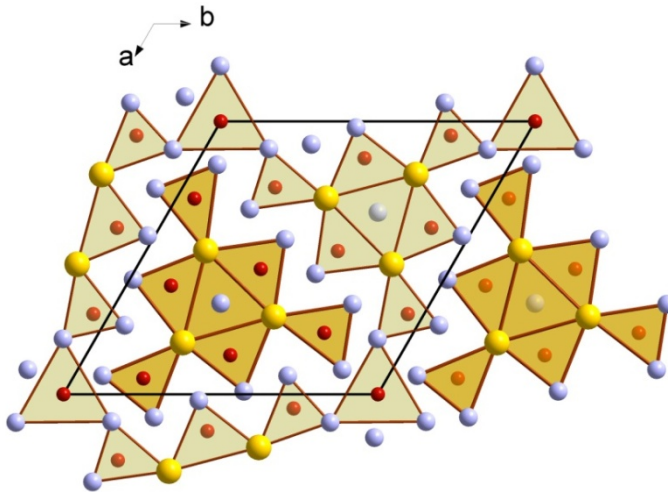


Рис. 3. Спосіб укладання композиційних фрагментів у структурі фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Позначення атомів такі ж, як на рис. 2.

Висновки

Проведене дослідження дало змогу виявити існування у системі Hf–Ni–P нового тернарного фосфіду гафнію $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, який є ізоструктурним до тернарного фосфіду цирконію $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Отже, сьогодні в споріднених системах Zr–Ni–P та

Hf–Ni–P відомо вже шість пар ізоструктурних тернарних фаз, включаючи граничні склади твердих розчинів Zr_4NiP та Hf_4NiP (СТ Nb_4CoSi). Отримані результати засвідчують значну кристалохімічну схожість гафнію та цирконію, що зумовлено однаковою будовою зовнішніх електронних рівнів цих елементів, а також дуже близькими величинами їхніх атомних радіусів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Zr}} = 0,1660$ нм [19]).

Подяка

Автори вдячні ст. наук. співроб. П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ імені Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды гафния со структурой типа TiNiSi // Укр. хим. журн. – 1981. – Т. 47. – С. 103–104.
2. Kleinke H., Franzen H.F. Synthesis, crystal structure, and properties of $\text{HfM}'\text{P}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in comparison to ZrNiP // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – Vol. 622. – P. 1893–1900.
3. El Ghadraoui E.H., Pivan J.Y., Guerin R. et al. Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides: $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{P}_3$, $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{As}_3$, $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{P}_3$, and $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{As}_3$ // J. Less-Common Met. – 1985. – Vol. 105. – P. 187–196.
4. Pivan J.Y., Guerin R., El Ghadraoui E.H. et al. Tetrahedral Ni_4 clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of MNi_4X_2 compounds ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) // J. Less-Common Met. – 1989. – Vol. 153. – P. 285–292.
5. Kleinke H., Franzen H.F. Structure and properties of the new phosphides $\text{M}_2\text{M}'\text{P}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$) and their relations to ZrNi and HfNi // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 131. – P. 379–386.
6. Kleinke H., Franzen H.F. Hf_2NiP : The planned modification of an intermetallic phase by (formal) substitution of nickel by phosphorus // Angew. Chem. – 1997. – Vol. 36. – P. 513–516.
7. Kleinke H., Franzen H.F. HfNi_xP – Intercalation of Ni into the three-dimensional compound HfP // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – Vol. 622. – P. 1342–1348.
8. Kleinke H., Franzen H.F. Intercalation of nickel into the new ternary phosphide $\text{Hf}_5\text{Ni}_3\text{P}$ // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 1030–1035.
9. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды со структурой типа Nb_4CoSi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – С. 1022–1024.
10. Ломницька Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Взаємодія компонентів у системі Zr-Ni-P // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1991. – Вип. 31. – С. 24–28.
11. Жак О., Швед О., Бабіжецький В. Кристалічна структура нового фосфіду $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2014. – Вип. 55. Част. 1. – С. 93–99.
12. Кузьма Ю.Б., Ломницькая Я.Ф. Новые фосфиды со структурой типа $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ и $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 5. – С. 852–855.
13. Aksehrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Materials Science Forum, Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (EPDIC 2), Enschede, The Netherlands, Trans. Tech. Pub. – 1993. – Pt. 1. – P. 335–340.
14. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf.2k Multipattern (version 2.55) / Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France. – 2004.

15. Guérin R., Ghadraoui E.H., Pivan J. et al. Nouveau type structural dans la chimie des phosphures: le composé ternaire $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_6\text{P}_{13}$. Preparation, structure et propriétés // Mater. Res. Bull. – 1984. – Vol. 19. – P. 1257–1270.
16. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / J. Appl. Crystallogr. – 1969. – Vol. 2. – P. 65–71.
17. Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I. Phosphides // in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V. – 1996. – Vol. 23. – P. 285–434.
18. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997. – Vol. 1–2. – 2886 p.
19. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin–New-York: Walter de Gruyter, 1995. – P. 1838–1841.

SUMMARY

Olga ZHAK, Mariya DZEVENKO, Olena SHVED

NEW PHOSPHIDE $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ AND IT'S CRYSTAL STRUCTURE

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olgzhak@yahoo.com*

Crystal structure of the new ternary phosphide $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ has been studied by powder X-ray method: $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ type structure, space group P-6, $a = 1.24684(2)$ nm, $c = 0.35935(1)$ nm, $R_F = 0.0318$, $R_{\text{Bragg}} = 0.0439$.

Starting materials for the synthesis of the samples were powders of hafnium, nickel, and red phosphorus, all with the purity not less than 99.9 mass %. Mixtures of the constituents in the stoichiometric ratio were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 1070 K (100 K per day), kept at this temperature over 240 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were grounded, pressed again into pellets, and then were annealed within evacuated fused silica tubes at 1070 K during 1 month, and quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using STOE STADI P diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ -radiation). For all calculations the WinCSD and Fullprof software have been used.

Crystal structure of the new ternary phosphide of hafnium and nickel $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ was found to be isotopic with the earlier known ternary phosphide of zirconium and nickel $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ (own type structure) with the fully ordered distribution of different sorts of the atoms in the crystallographic positions.

Interatomic distances in the structure of the $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ phosphide are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the components. The shortest distances are observed between atoms of nickel and phosphorus ($d_{\text{Ni3-P1}} = 0.218(5)$ nm, $d_{\text{Ni4-P4}} = 0.209(5)$ nm, $d_{\text{Ni6-P3}} = 0.212(4)$ nm). Distances reducing being observed in these cases are within 7.1–11 % of the sum of the atomic radii values, and can indicate some contribution of the covalent bonding between Ni and P atoms.

The structure of $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ belongs to the family of the flat hexagonal two-net structures with a metal/non-metal ratio equal or close to 2. The general chemical formula of the homologous series may be written as $R_n M_{n-1} X_{n(n-1)}$, where R , M , X – atoms of the largest, middle and smallest size, respectively, and in general case the compound composition could be described by the formula $(R,M)_2X$. Structure of the $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ type is the third member of this series with $n = 3$, and the structural unit has the composition $R_3M_{10}X_6$. The two composition units are shifted with respect to each other by $\frac{1}{2}$ of the trigonal prism height along c -direction. Compound $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ is the second member of this homologous series with the earlier studied phosphide $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ ($\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ -type, $n = 2$) which were found in the Hf–Ni–P ternary system.

Keywords: crystal structure, transition metal, nickel, hafnium, phosphide.

Стаття надійшла 09.09.2016.
Після доопрацювання 14.09.2016.
Прийнята до друку 23.09.2016.